

エキス

19.11.99

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 3月23日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第077166号

出願人
Applicant(s):

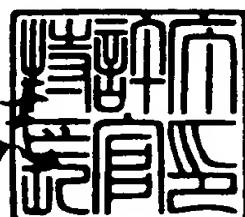
コマツ電子金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建



出証番号 出証特平11-305793

【書類名】 特許願

【整理番号】 AP990305

【提出日】 平成11年 3月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 最勝寺 俊昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 中島 広貴

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 佐土原 晋弥

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 西村 雅史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 中村 浩三

【特許出願人】

【識別番号】 000184713

【氏名又は名称】 コマツ電子金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106002

【弁理士】

【氏名又は名称】 正林 真之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058975

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9901509

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン単結晶ウェハの熱処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法であって、

熱処理の対象となるシリコン単結晶ウェハの初期投入熱処理温度を500℃以下とし、当該初期投入熱処理温度から「700℃～900℃」の間で設定した到達温度までの温度範囲における昇温速度を1℃/min以下に設定することを特徴とするシリコン単結晶ウェハの熱処理方法。

【請求項2】 チョクラルスキー法により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法において、

熱処理の対象となるシリコン単結晶ウェハの初期投入熱処理温度を500℃以下とし、かつ、当該初期投入熱処理温度から「700℃～900℃」の間で設定した到達温度までの温度範囲における昇温速度を1℃/min以下に設定することにより、熱処理後のシリコン単結晶ウェハの酸素析出物密度の分布を均一にする方法。

【請求項3】 チョクラルスキー法により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法において、

熱処理の対象となるシリコン単結晶ウェハの初期投入熱処理温度、及び、当該初期投入熱処理温度から「700℃～900℃」の間で設定した到達温度までの温度範囲における昇温速度、を調整することにより、熱処理後のシリコン単結晶ウェハの酸素析出物密度の分布を調整する方法。

【請求項4】 完全結晶の酸素濃度が 1.3×10^{17} atoms/cm³以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 請求項4記載の方法により作製されたシリコン単結晶ウェハ。

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン単結晶ウェハの熱処理方法、特にチョクラルスキ法（CZ法）により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法に関する。

【0002】

【背景技術】

【酸素析出物】

CZ法により作製されるシリコン単結晶には、結晶育成中にルツボから遊離してきた酸素が溶解する。そして、この結晶中の溶存酸素は、結晶の冷却に伴って過飽和となるが、それがデバイスプロセスの熱処理過程で析出してシリコンウェハ中に酸素析出物を形成する。この酸素析出物は、ウェハ表層近傍ではリーク特性などに悪影響を及ぼすが、バルクに存在するものは、FeやCuなどのデバイスの歩留まりに悪影響を及ぼす重金属を捕獲するゲッタリングサイトとして作用する。このため、製品としてのシリコンウェハにおいては、酸素析出物が表層部分には存在しない一方で、バルク中には適度に存在し、重金属のゲッタリングサイトとして機能しているのが好ましい。

【0003】

このようなことから、現在はシリコンウェハを水素アニール処理することにより、表層部分の酸素析出物を消失させている（特開昭61-193456号公報）。しかしながら、シリコンウェハの品質としては、それだけでは不十分で、バルク中における酸素析出物の密度や面内分布の均一性が求められ、それがシリコンウェハの重要な特性の一つと認識されるように至っている。

【0004】

【完全結晶】

CZシリコン結晶の成長中に発生するボイドや転位クラスタなどの結晶欠陥は、MOSデバイスのゲート酸化膜の信頼性やPNジャンクションリーク特性などに悪影響を及ぼすことから、近年結晶の成長速度と引き上げ軸方向の結晶内温度勾配との関係がある極狭い範囲の比となるように制御することにより、完全結晶の育成が可能であることが報告されている（日本結晶成長学会誌Vol. 25 No. 5 (1998) p207）。

【0005】

完全結晶というのは、一般的に、ボイドや転位クラスタなどの結晶欠陥が存在しない結晶で、無欠陥結晶とも呼ばれることがある。かかる完全結晶中には、ボイド欠陥等の成長時導入欠陥 (Grown-in 欠陥) も前述した酸素析出物も存在しないが、酸素析出物 (oxide precipitate) の基となる酸素析出核 (oxide precipitate nuclei) が存在するために、完全結晶インゴットから切り出された完全結晶シリコンウェハを熱処理すると、ウェハ中に酸素析出物が導入される。

【0006】

[完全結晶における酸素析出の不均一]

熱処理によって完全結晶ウェハ中に酸素析出物が導入されるのは、ウェハの熱処理に伴って酸素析出核が成長することにより、ウェハ中に酸素析出物が形成されるからであると考えられているが、完全結晶においては、ウェハ面内での酸素析出の不均一分布が強く生じる場合がある。

【0007】

即ち、完全結晶には、比較的析出が起こりやすい「空孔優勢領域」と析出が起こりにくい「格子間シリコン優勢領域」という2つの領域が存在し、これらの領域がウェハ面内に混在すると、酸素析出の不均一分布をもたらすのである。酸素析出の不均一分布は、最終的にはデバイスの歩留まりに悪影響を及ぼすことになるため、何らかの手段でこの不均一を解消し、均一な状態に持っていく必要がある。

【0008】

ここで、かかる不均一の解消のために、完全結晶の育成条件をうまく調整しようとしても、前述したように、完全結晶の育成条件自体が極めて狭い範囲であるため、その調整を行うのは殆ど不可能で、酸素析出が均一分布になる完全結晶を得ることは、工業的に極めて困難である。

【0009】

【従来の技術】

上記したような酸素析出の不均一分布の発生は、酸素析出核形成に強く関与す

る点欠陥の濃度分布がそもそも不均一であることに起因すると考えられる。一方、点欠陥分布に起因する析出挙動の差がみられる典型的な現象としては、OSFリングを境界として、その内側領域では空孔が優勢で比較的酸素析出が起こりやすく、外側領域では格子間シリコンが優勢で酸素析出が起こりにくいことが知られている。

【0010】

Kissingerらは、OSFリングがウェハ面内に存在する（従って、空孔優勢領域と格子間シリコン優勢領域が混在する）シリコンウェハに、500°Cから1000°Cまで1°C/minで昇温をした後、1000°Cで1時間の熱処理を行うことで酸素析出物密度がウェハ面内で均一になるということを報告している (Electrochemical Society Proceedings Volume 98-13, p158)。

【0011】

しかし、この報告は完全結晶に関するものではなく、この場合、少なくともOSFリングの内側には空孔が凝集したことによるボイド欠陥が存在し、外側領域では格子間シリコンの凝集による転位クラスタが存在しているので、この報告に開示されている方法をそのまま完全結晶に適用することはできない。即ち、Kissingerらによる報告は、OSFリングによって空孔優勢領域と格子間シリコン優勢領域とが明確に分離されているウェハに対して適用できる方法であり、空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在している完全結晶にはそのまま適用することができないのである。

【0012】

例えば、Kissingerらの示した熱処理を完全結晶に施すと、比較的高い酸素濃度の場合には、酸素析出分布は均一化できるものの、表層のデバイス活性層領域まで析出物が発生してしまう。この一方で、酸素濃度を低くした場合には、面内の酸素析出分布の均一化ができなくなる。ここで、酸素濃度を高くしたことによって表層のデバイス活性層領域まで酸素析出物が発生してしまった場合には、これが最終的にはデバイス歩留まりに悪影響を及ぼすことになるので、工業的な実施が大いに妨げられることになる。一方、DZ層（表層の無酸素析出物層）を存在させ得る低い酸素濃度の場合には、酸素析出分布の均一化ができなくなるので

あるから、Kissingerらの示した熱処理方法を工業的な実施に供するのは問題がある。

【0013】

また、特開平8-253392号公報では、単結晶シリコン中の酸素析出核生成中心の密度を制御する方法として、少なくとも約350℃の温度でアニールし、このアニールの工程の間に単結晶シリコンを約350～500℃の第1温度T₁に加熱（または冷却）し、次にこの温度をT₁から、約500～750℃の第2温度T₂に上昇させ、T₁からT₂への温度上昇の平均速度が1分間に約25℃未満であり、約1150℃を越えない温度でのシリコンの熱処理によって酸素析出核生成中心が溶解可能になる時点でのアニールを終了する方法を提案している。この方法によれば、酸素濃度の異なる試料において、均一な密度の析出物を導入することができる。

【0014】

しかし、この方法は、酸素濃度の異なる試料において、熱処理によって酸素析出物密度を約1桁の範囲内で導入（均一化）するものであって、結晶育成段階で発生した点欠陥分布の差による析出の不均一を解消するためのものではない。従って、この方法では、結晶の径方向またはウェハの面内における酸素析出挙動の均一を達成することは困難であり、酸素析出物が均一でDZ層を有するものを安定的に製造することはできなかった。更に、この方法は、熱プロセスが複雑なためにそれにかかる時間および労力が大きく、製品の生産性を著しく悪化させるという問題がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、シリコン完全結晶において、簡単なプロセスでシリコンウェハ中の酸素析出物の均一化を達成することができる熱処理方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

以上のような目的を達成するために、本発明者らは、熱処理条件の詳細につい

て鋭意検討をした結果、点欠陥分布差が面内に生じている完全結晶に対し、比較的低コストで、十分なDZ層を確保しつつ均一化が可能な条件を見い出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

即ち本発明は、完全結晶において、点欠陥の濃度分布に依らず、面内均一な酸素析出物密度のシリコンウェハを得る熱処理方法を提供するものであって、以下のような熱処理方法及びシリコンウェハをその内容とする。

【0018】

(1) チョクラルスキー法により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法であって、熱処理の対象となるシリコン単結晶ウェハの初期投入熱処理温度を500℃以下とし、当該初期投入熱処理温度から「700℃～900℃」の間で設定した到達温度までの温度範囲における昇温速度を1℃/min以下に設定することを特徴とするシリコン単結晶ウェハの熱処理方法。

【0019】

(2) チョクラルスキー法により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法において、熱処理の対象となるシリコン単結晶ウェハの初期投入熱処理温度を500℃以下とし、かつ、当該初期投入熱処理温度から「700℃～900℃」の間で設定した到達温度までの温度範囲における昇温速度を1℃/min以下に設定することにより、熱処理後のシリコン単結晶ウェハの酸素析出物密度の分布を均一にする方法。

【0020】

(3) チョクラルスキー法により作製される完全結晶に係るシリコン単結晶ウェハに対する熱処理方法において、熱処理の対象となるシリコン単結晶ウェハの初期投入熱処理温度、及び、当該初期投入熱処理温度から「700℃～900℃」の間で設定した到達温度までの温度範囲における昇温速度、を調整することにより、熱処理後のシリコン単結晶ウェハの酸素析出物密度の分布を調整する方法。

【0021】

(4) 完全結晶の酸素濃度が 13×10^{17} atoms/cm³ 以下であることを特徴とする上記(1)記載の方法。

【0022】

(5) 上記(4)記載の方法により作製されたシリコン単結晶ウェハ。酸素濃度が 13×10^{17} atoms/cm³ 以下の完全結晶については、空孔優勢領域と格子間シリコン優勢領域の間で酸素析出物が均一化することに加え、酸素析出物がウェハ表面まで顕在化してしまうことがなく、良好なDZ層が形成されるので、シリコンウェハとして優秀である。

【0023】

[用語の定義等]

本明細書において、「完全結晶」というのは、成長時導入欠陥(OSFリング、ボイド状欠陥、転位クラスタ等の一般的なCZ法におけるシリコン単結晶成長時に通常発生する結晶中の欠陥。Grown-in欠陥)を含まない単結晶インゴットを意味する。

【0024】

本明細書においては、「インゴット」はシリコン融液から成長した単結晶を意味し、「バルク」はインゴットから切り出されたウェハの内部の部分を意味し、素子を形成する表面層と区別をするための概念である。即ち、「バルク」は、一般には、表面から数 $10 \mu m$ 以上の内部を言うことが多いが、この明細書では、DZ層等の表面層以外の内部の部分を意味する。

【0025】

「DZ層」というのは、CZ法により作製されたシリコンウェハを適当な熱処理(例えば、窒素雰囲気下、 1050°C で数10時間)を施すことにより、ウェハの表面近傍に形成される、低酸素で、酸素析出などの全く無い領域のことを言う。「DZ層」は、無欠陥領域とも呼ばれることがあるが、完全結晶に係るシリコンインゴットの無欠陥領域と紛らわしいので、この明細書においては、原則として「無欠陥領域」という語をDZ層については用いない。DZ層は、水素アニール処理(特開昭61-193456号公報)によっても得られる。

【0026】

完全結晶において、「空孔優勢領域」は、一般的にはウェハの内径側のある範囲に現われ、「格子間シリコン優勢領域」は、一般的にはウェハの外径側のある範囲に現われる。

【0027】

【実施例】

空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在する完全結晶から切り出したシリコンウェハに種々の熱処理を施し、ウェハ面内の酸素析出物密度分布を調べた。実験は酸素濃度が $11 \sim 14 \times 10^{17}$ atoms/cm³ (79 ASTM) の直径 200 mm ボロンドープ P 型結晶を用い、窒素および酸素の混合ガス雰囲気中で前熱処理をした後、酸化性雰囲気中で 2 step のデバイスシミュレーション熱処理 ($780^{\circ}\text{C} \times 3\text{ h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 16\text{ h}$) を施して、ライトエッティング法にて酸素析出物密度を調査した。結果を図 1 および表 1 に示す。

【0028】

なお、図 1 には酸素濃度が 14×10^{17} atoms/cm³ の空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在する完全結晶から切り出したシリコンウェハにシミュレーション熱処理のみを行ったリファレンス試料の酸素析出物密度の面内分布を示す。表 1 には、各前熱処理条件、酸素析出物密度のウェハ面内均一性の有無、および DZ 層の有無を示す。

【0029】

【表 1】

スタート温度(°C)	昇温速度(°C/min)	到達温度(°C)	保持時間(時間)	酸素濃度(xE17a/cm3)	酸素析出物密度の面内均一性評価	DZ層の有無
350	0.5	750	4	11.0	○	有
450	↑	↑	↑	↑	○	有
500	↑	↑	↑	↑	○	有
550	↑	↑	↑	↑	×	-
600	↑	↑	↑	↑	×	-
500	1.0	650	1	↑	×	-
↑	↑	↑	4	↑	×	-
↑	↑	↑	8	↑	×	-
↑	↑	↑	16	↑	×	-
↑	↑	700	1	10.0	○	有
↑	↑	↑	↑	11.0	○	有
↑	↑	↑	↑	12.0	○	有
↑	↑	↑	↑	13.0	○	有
↑	↑	↑	↑	14.0	○	無し
↑	↑	↑	4	11.0	○	有
↑	↑	↑	8	↑	○	有
↑	↑	750	1	↑	○	有
↑	↑	↑	4	↑	○	有
↑	↑	↑	8	↑	○	有
↑	↑	800	1	↑	○	有
↑	↑	↑	4	↑	○	有
↑	↑	↑	8	↑	○	有
↑	↑	900	1	11.0	○	有
↑	↑	↑	↑	14.0	○	有
		1000	↑	11.0	×	-
↑	↑	↑	↑	14.0	○	無し
↑	1.5	650	4	↑	×	-
↑	↑	700	↑	↑	×	-
↑	↑	750	↑	↑	×	-
↑	↑	800	↑	↑	×	-
↑	1.25	650	↑	↑	×	-
↑	↑	700	↑	↑	×	-
↑	↑	750	↑	↑	×	-
↑	↑	800	↑	↑	×	-
↑	0.75	650	↑	↑	×	-
↑	↑	700	↑	↑	○	有
↑	↑	750	↑	↑	○	有
↑	↑	800	↑	↑	○	有
↑	0.5	650	0	↑	×	-
↑	↑	700	↑	↑	○	有
↑	↑	750	↑	↑	○	有
↑	↑	800	↑	↑	○	有

【0030】

表1より、結晶の酸素濃度が 1.3×10^{17} atoms/cm³ 以下のとき、初期投入熱処理温度を少なくとも約500°C以下とし、少なくとも700°Cから900°Cの温度範囲まで1°C/min以下の速度で昇温することで、その後のシミュレーション熱処理後の酸素析出物密度の面内分布が、DZ層を失うことなく均一化できるということが判った。また、これらの条件の範囲において結晶の酸素濃度、初期投入温度、昇温速度、到達温度、及び到達温度での保持時間を適宜調整することにより、デバイスプロセスにミートする酸素析出物の導入が可能である。

【0031】

【実施例1】

図2に、投入温度を450～600°Cまで変化させ、750°Cまで0.5°C/minの速度にて昇温し、750°C×4時間の等温処理を行った後に、シミュレーション熱処理を行ったときの酸素析出物密度の面内分布を示す。この図2より、投入温度が500°C以下の場合に析出物密度が均一化するということが判る。

【0032】

【実施例2】

図3に、500°Cの投入温度から750°Cの到達温度までの昇温速度を0.5～1.5°C/minとし、到達温度にて4時間の等温処理を行った後に、シミュレーション熱処理を行ったときの酸素析出物密度の面内分布を示す。この図3より、昇温速度を1.0°C/min以下とした場合に析出物密度が均一化するということが判る。

【0033】

【実施例3】

図4に、500°Cの投入温度から0.5°C/minの速度にて昇温し、到達温度を650～800°Cまで変化させた後に、シミュレーション熱処理を行ったときの酸素析出物密度の面内分布を示す。この図4より、到達温度が700°C以上の場合に析出物密度が均一化するということが判る。

【0034】

【実施例4】

図5に、投入温度を500°Cとし700°Cまで1.0°C/minの速度にて昇温し、700°C×1時間の等温処理条件において結晶中の酸素濃度を変化させたときの酸素析出物密度の面内分布を示す。この図5より、酸素濃度に依らず、酸素析出物密度の面内分布均一性は維持されるということが判る。しかし、酸素濃度が 1.3×10^{17} atoms/cm³を越えるものについては、酸素析出物がウェハ表面まで顕在化してしまい、DZ層が認められなかった。

【0035】

以上の結果から、空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在するシリコンウェハにおいて、結晶中の酸素濃度を 1.3×10^{17} atoms/cm³以下の領域で制御し、本発明の熱処理を施すことで、ウェハ面内に均一に任意の密度の酸素析出物を導入することが可能であることが分かる。

【0036】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在するシリコンウェハにおいて、酸素濃度を 1.3×10^{17} atoms/cm³以下に制御し、初期投入熱処理温度を少なくとも約500°C以下とし、少なくとも約700°Cから約900°Cまで1°C/min以下速度で昇温することにより、任意の酸素析出物密度レベルにウェハ面内分布を均一化することが実現できた。

【0037】

従って、本発明によれば、空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在するシリコンウェハにおいて、酸素析出物密度のウェハ面内分布が均一化したシリコン単結晶ウェハを得ることができるので、デバイスプロセスに適した高品質なシリコンウェハを製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 酸素濃度が 1.4×10^{17} atoms/cm³の空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在する完全結晶から切り出したシリコンウェハにシミュレーション熱処理のみを行ったリファレンス試料の酸素析出物

密度の面内分布を示す図である。

【図2】 投入温度を450～600℃まで変化させ、750℃まで0.5℃/minの速度にて昇温し、750℃×4時間の等温処理を行った後に、シミュレーション熱処理を行ったときの酸素析出物密度の面内分布を示す図である。

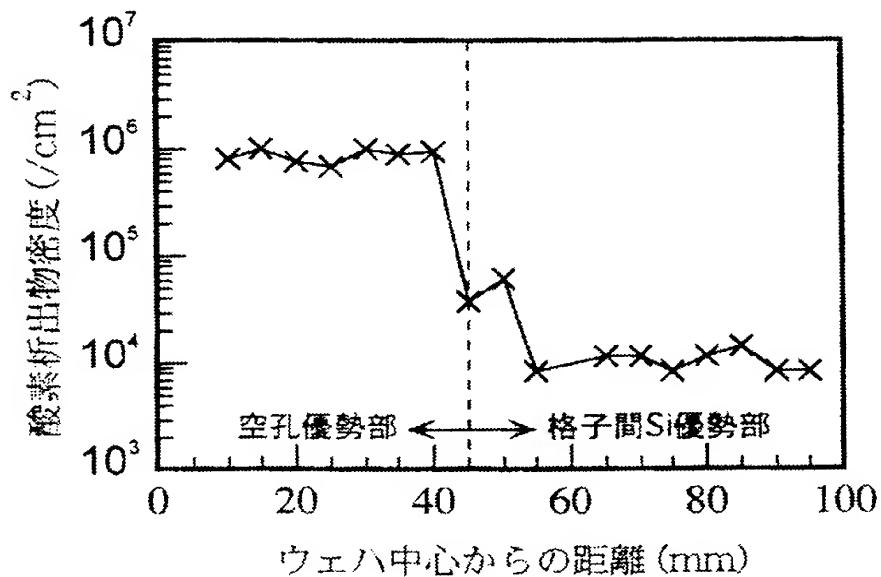
【図3】 500℃の投入温度から750℃の到達温度までの昇温速度を0.5～1.5℃/minとし、到達温度にて4時間の等温処理を行った後に、シミュレーション熱処理を行ったときの酸素析出物密度の面内分布を示す図である。

【図4】 500℃の投入温度から0.5℃/minの速度にて昇温し、到達温度を650～800℃まで変化させた後に、シミュレーション熱処理を行ったときの酸素析出物密度の面内分布を示す図である。

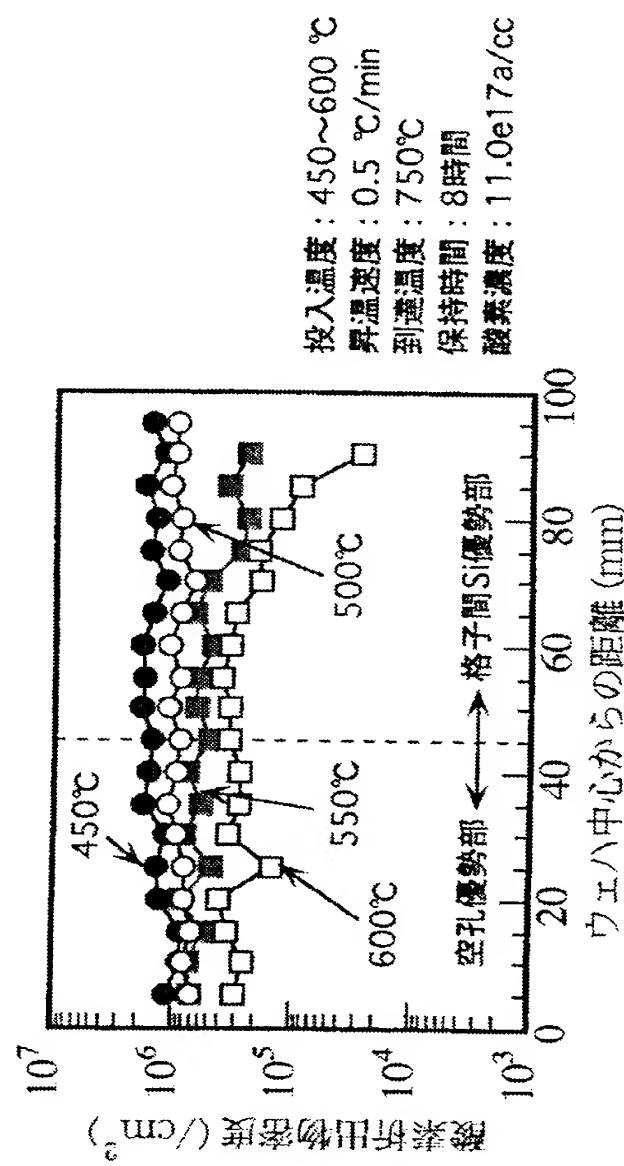
【図5】 投入温度を500℃とし700℃まで1.0℃/minの速度にて昇温し、700℃×1時間の等温処理条件において結晶中の酸素濃度を変化させたときの酸素析出物密度の面内分布を示す図である。

【書類名】 図面

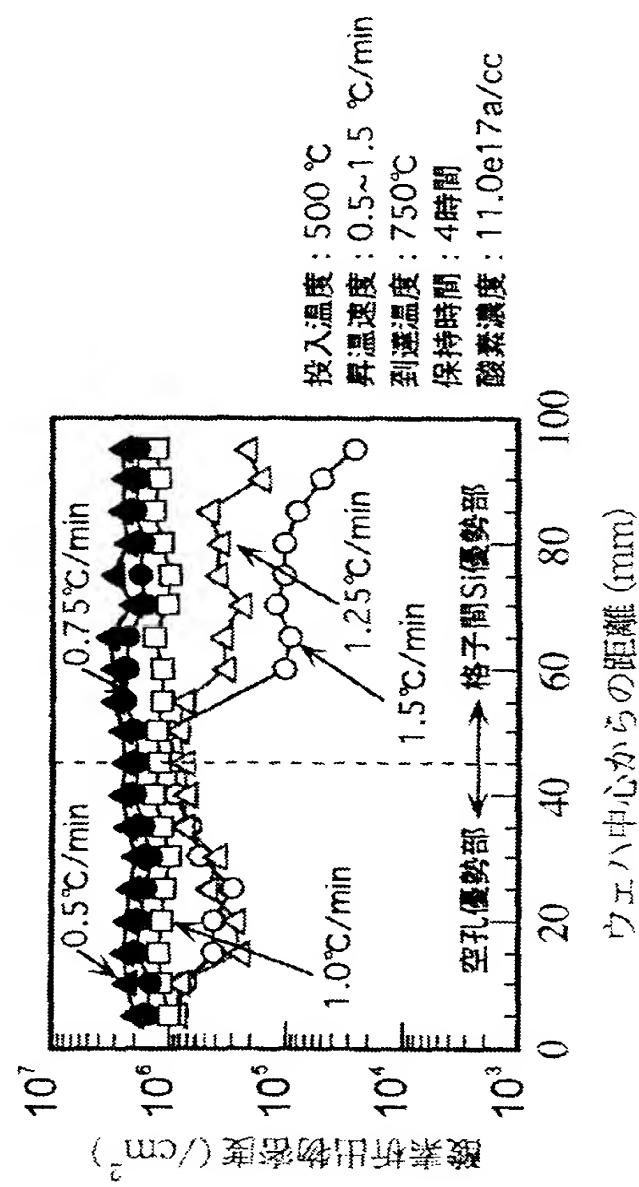
【図 1】



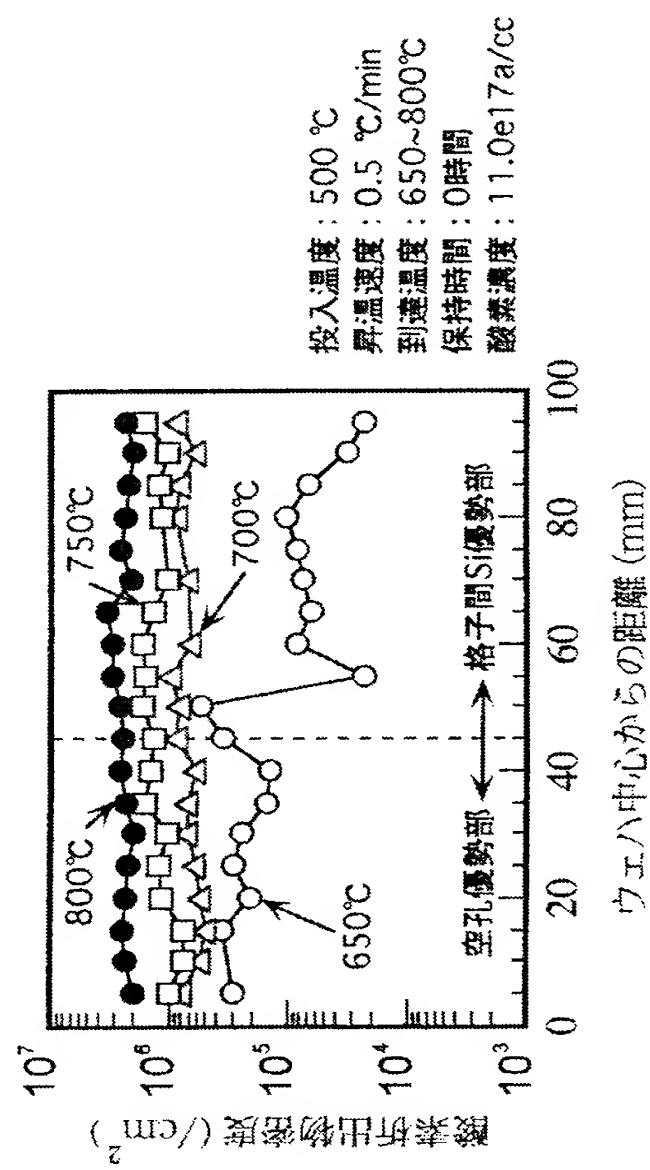
【図2】



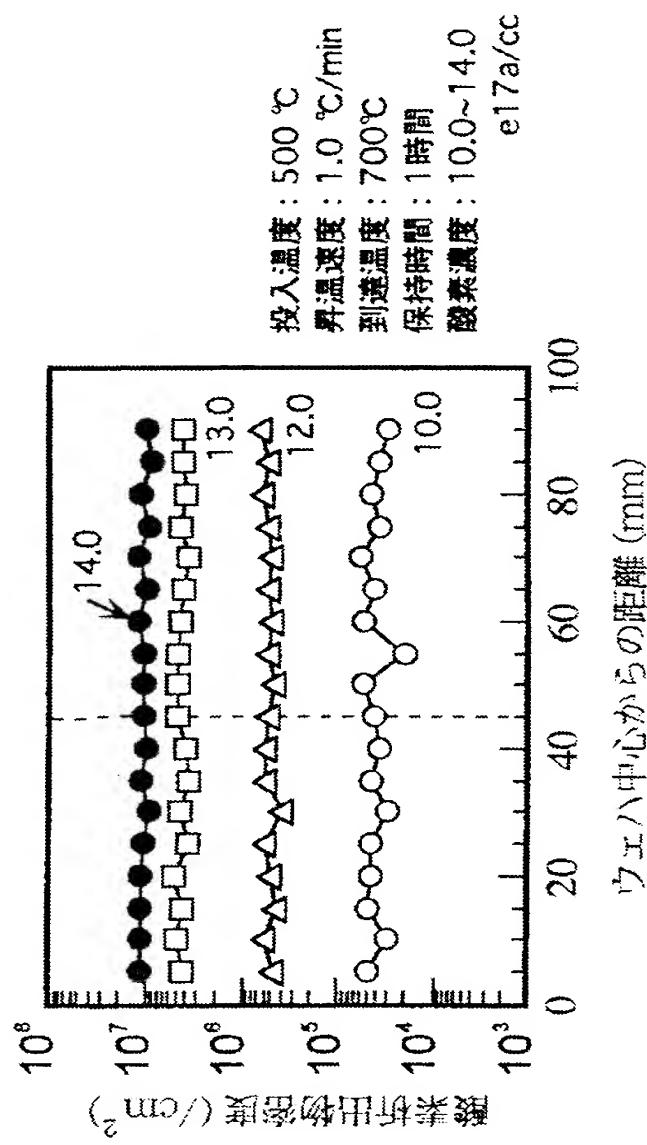
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン完全結晶において、簡単なプロセスでシリコンウェハ中の酸素析出物の均一化を達成することができる熱処理方法を提供する。

【解決手段】 空孔優勢領域および格子間シリコン優勢領域が面内に混在するシリコンウェハにおいて、酸素濃度を 1.3×10^{17} atoms/cm³ 以下に制御し、初期投入熱処理温度を少なくとも約 500°C 以下とし、少なくとも約 700°C から約 900°C まで 1°C/min 以下の速度で昇温することにより、任意の酸素酸素析出物密度レベルにウェハ面内分布を均一化することを実現する。

認定・付加情報

特許出願の番号 平成11年 特許願 第077166号
受付番号 59900260058
書類名 特許願
担当官 深沢 敏 2307
作成日 平成11年 4月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000184713

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮2612番地

【氏名又は名称】 コマツ電子金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106002

【住所又は居所】 東京都豊島区南池袋3-18-34 池袋シティ

ハイツ701正林国際特許事務所

【氏名又は名称】 正林 真之

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000184713]

1. 変更年月日 1993年 4月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 神奈川県平塚市四之宮2612番地

氏 名 コマツ電子金属株式会社

